

PUBLICATION NUMBER : 10264314
PUBLICATION DATE : 06-10-98

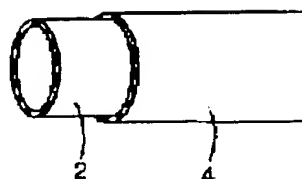
APPLICATION DATE : 21-01-98
APPLICATION NUMBER : 10009505

APPLICANT : TOKAI RUBBER IND LTD;

INVENTOR : OSADA HIDETO;

INT.CL. : B32B 25/08 B32B 1/08 B32B 27/30
B32B 27/38 F16L 11/04

TITLE : LAMINATE AND HOSE MADE
THEREOF



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate and a hose wherein a lead compound is not used as a vulcanizing system, adhesion between fluororubber or fluoro resin and epichlorohydrin is raised, and the laminate and the hose are made to have further effective monolithic structures.

SOLUTION: In a laminate and a hose which are constituted by containing at least a first layer 2 composed of fluororubber or fluoro resin, and a second layer 4 composed of epichlorohydrin rubber which is laminated in contact with the first layer, the second layer 4 is composed of a rubber composition wherein epichlorohydrin rubber material is used as its base constituent, and 0.1-5 pts.wt. of a vulcanizing agent composed of 2,3-di-mercapto quinoxaline derivative, 0.1-5 pts.wt. of 1.8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene-7 salt, and 1-20 pts.wt. of hydrotalcite group are blended in its 100 pts.wt.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-264314

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	P I
B 3 2 B	25/08	B 3 2 B 25/08
	1/08	1/08 B
	27/30	27/30 D
	27/38	27/38
F 1 6 L	11/04	F 1 6 L 11/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平10-9505

(22) 出願日 平成10年(1998)1月21日

(31) 優先権主張番号 特願平9-9560

(32) 優先日 平9(1997)1月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 神戸 忍

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 長田 英仁

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

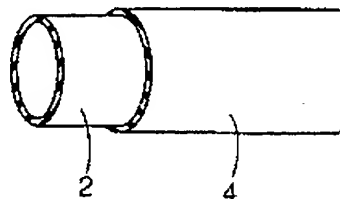
(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 積層体及びそれからなるホース

(57) 【要約】

【課題】 加硫系に鉛化合物を用いることなく、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂とエポクロロヒドリン系ゴムとの接着性を高めて、より一層有効な一体化構造とした積層体やホースを提供すること。

【解決手段】 フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層2と、該第一層に接して積層された、エポクロロヒドリン系ゴムからなる第二層4とを少なくとも含んで構成される積層体やホースにおいて、かかる第二層4を、そのベースゴム成分としてエポクロロヒドリン系ゴム材料を用い、その1(1)重畳部に対して、2、3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の(1)、1〜5重畳部と、1、8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩の(1)、1〜5重畳部と、ハイドロタルサイト類の1〜2(1)重畳部とを配合してなるゴム組成物にて、形成した。



(2)

特開平10-264314

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エピクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを少なくとも含んで構成される積層体において、かかる第二層を、そのベースゴム成分としてエピクロルヒドリン系ゴム材料を用い、その100重量部に対して、2, 3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の0.1～5重量部と、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩の0.1～5重量部と、ハイドロタルサイト類の1～20重量部とを配合してなるゴム組成物にて、形成したことを特徴とする積層体。

【請求項2】 前記ゴム組成物が、金属酸化物及び金属水酸化物のうちの少なくとも1種を、エピクロルヒドリン系ゴム材料の100重量部当たり0.1～3重量部の割合において、含むことを特徴とする請求項1記載の積層体。

【請求項3】 フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エピクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを少なくとも含む積層構造のホースにおいて、かかる第二層を、そのベースゴム成分としてエピクロルヒドリン系ゴム材料を用い、その100重量部に対して、2, 3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の0.1～5重量部と、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩の0.1～5重量部と、ハイドロタルサイト類の1～20重量部とを配合してなるゴム組成物にて、形成したことを特徴とするホース。

【請求項4】 フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エピクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを少なくとも含み、且つ該第一層が、該第二層よりもホース内側に位置し、ホース内を流れるフューエルに接する最内層とされたフューエル・ホースにして、かかる第二層を、そのベースゴム成分としてエピクロルヒドリン系ゴム材料を用い、その100重量部に対して、2, 3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の0.1～5重量部と、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩の0.1～5重量部と、ハイドロタルサイト類の1～20重量部とを配合してなるゴム組成物にて、形成したことを特徴とするフューエル・ホース。

【請求項5】 前記ゴム組成物が、金属酸化物及び金属水酸化物のうちの少なくとも1種を、エピクロルヒドリン系ゴム材料の100重量部当たり0.1～3重量部の割合において、含むことを特徴とする請求項4記載のフューエル・ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、積層体及びそれからなるホースに係り、特に、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層とエピクロルヒドリン系ゴムからなる第二層との接着性に優れた積層体、並びにそのような積層体から構成されるホース、中でもフューエル・ホースに関するものである。

【0002】

【背景技術】従来から、複数の層を積層一体化してなる積層体が種々の用途において用いられてきており、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、かかる第一層に接して積層された、エピクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを、少なくとも含んで構成される積層体においても、同様である。そして、そのような積層体は、積層一体化せしめられる層を構成する材料の特性を利用して、特にホースとして、中でも前記第一層を構成するフッ素ゴム若しくはフッ素樹脂の優れた燃料バリーヤ性(燃料不透過性)を利用して、かかる第一層を最内層としたフューエル・ホースとして、用いられてきている。

【0003】しかして、かかる積層体を得るには、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層とエピクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを積層一体化する必要があり、そしてそのために、それら層間の接着技術が必要とされているのであるが、それらフッ素ゴムやフッ素樹脂は、他の材料との接着性が悪いところから、それを改善すべく、種々なる検討が今日においても続けられているのが、現状である。しかしながら、現在までに提案されている接着技術は、何れも、フッ素ゴムやフッ素樹脂との接着性を重視する余りに、接着させるエピクロルヒドリン系ゴムの圧縮永久歪み、耐サワーガソリン性、未加硫ゴムの貯蔵安定性等の、何れかの特性を犠牲にするものであった。

【0004】しかも、現在、フッ素ゴムやフッ素樹脂とエピクロルヒドリン系ゴムとを加硫接着させる場合には、一般的に、エピクロルヒドリン系ゴムの加硫系として、加硫剤たるエチレンチオウレアと受硫剤たる鉛丹の如き鉛化合物との併用系が採用されており、これに、水酸化カルシウム、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩、オニウム塩等を添加して、フッ素ゴムやフッ素樹脂との接着を図っているのであるが、そこで用いられる鉛化合物にも、近年における世界的な安全性の高まりの中で、その廃棄を規制し、更には、それを使用しないことが望ましいと考えられており、そのため、代替加硫系の早急な開発が望まれているのである。

【0005】このため、本発明者らは、従来から採用されている加硫系に代わる、鉛化合物を用いない代替加硫系について種々検討を行なった結果、特定の加硫系を採用することによって、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂と

(3)

特開平10-264314

3

エビクロルヒドリン系ゴムとの間の接着性を著しく高め、また圧縮永久歪みや耐サワーガソリン性等の特性にも優れた結果が得られる事を見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0006】

【解決課題】従って、本発明の解決課題とするところは、加硫系に鉛化合物を用いることなく、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂とエビクロルヒドリン系ゴムとの接着性を高めて、より一層有効な一体化構造とした積層体を提供することであり、また他の課題とするところは、そのような積層体からなるホース、特に燃料配管用として有用なフューエル・ホースを提供することにある。

【0007】

【解決手段】そして、本発明にあっては、それら課題のうちの積層体に係る課題を解決するために、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを少なくとも含んで構成される積層体において、かかる第二層を、そのベースゴム成分としてエビクロルヒドリン系ゴム材料を用い、その100重量部に対して、2、3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の0.1～5重量部と、1、8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩の0.1～5重量部と、ハイドロタルサイト類の1～20重量部とを配合してなるゴム組成物にて、形成したことを、その特徴とするものである。

【0008】このように、本発明にあっては、エビクロルヒドリン系ゴム材料の新たな加硫系として、2、3-ジメルカプトキノキサリン誘導体と、1、8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩と、ハイドロタルサイト類とを組み合わせて用いるものであって、これにより、従来の鉛丹の如き鉛化合物を用いる必要がなくなったことは勿論、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂とエビクロルヒドリン系ゴムとの間の接着性が著しく高められ、以て第一層と第二層との積層一体化がより有利に為されてなる積層体を効果的に実現し得たのであり、また、そのような加硫系を用いて形成されたエビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層は、圧縮永久歪みに優れ、また伸張永久歪みにも優れており、耐サワーガソリン性に優れたものとなるのである。

【0009】また、本発明は、上述の如き積層体からなるホースをも、その要旨とするものであって、その特徴とするところは、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを少なくとも含む積層構造のホースにおいて、かかる第二層を、そのベースゴム成分としてエビクロルヒドリン系ゴム材料を用い、その100重量部に対して、2、3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の0.1～5重量部と、1、8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7

4

塩の0.1～5重量部と、ハイドロタルサイト類の1～20重量部とを配合してなるゴム組成物にて、形成したことにある。

【0010】このような構成のホースにあっては、形成されるエビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層が、圧縮永久歪みや伸張永久歪みにおいて優れているところから、パイプやニップル等に対する連結構造において、シール性を有効に確保することが出来る等という利点を有するものである。

【0011】さらに、本発明は、上述のようなホースの中でも、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを少なくとも含み、且つ該第一層が、該第二層よりもホース内側に位置し、ホース内を流れるフューエルに接する最内層とされたフューエル・ホースにして、かかる第二層を、そのベースゴム成分としてエビクロルヒドリン系ゴム材料を用い、その100重量部に対して、2、3-ジメルカプトキノキサリン誘導体からなる加硫剤の0.1～5重量部と、1、8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩の0.1～5重量部と、ハイドロタルサイト類の1～20重量部とを配合してなるゴム組成物にて、形成したことを特徴とするフューエル・ホースをも、その要旨とするものである。

【0012】このようなフューエル・ホースにあっては、エビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層が、前記した本発明に従う加硫系を用いたゴム組成物から形成されることによって、その耐サワーガソリン性が向上せしめられているところから、最内層を構成する第一層(フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂)と共に、有効な燃料バリアー性(燃料不透過性)を発揮し、以て燃料配管用として優れた機能を奏するのである。

【0013】なお、上述の如き本発明に従う積層体やホース、フューエル・ホースの有利な態様の一つによれば、前記ゴム組成物は、金属酸化物及び金属水酸化物のうちの少なくとも1種を、エビクロルヒドリン系ゴム材料の100重量部当たり0.1～3重量部、望ましくは0.3～1.5重量部の割合において、含んでいる。このような金属酸化物又は金属水酸化物の含有にて、エビクロルヒドリン系ゴムの耐熱性の向上が有利に図られ得ることとなるのである。

【0014】

【発明の実施の形態】ところで、本発明に従う積層体やホース乃至はフューエル・ホースは、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂からなる第一層と、該第一層に接して積層された、エビクロルヒドリン系ゴムからなる第二層とを、少なくとも含んで構成されてなるものであって、それら二つの層のみから構成されるばかりでなく、更に適当なゴムや樹脂等からなる第三層、第四層等の複数の層を、それら第一層と第二層からなる積層構造の片側或い

(4)

特開平10-264314

5

は両側に積層一体化せしめてなる構成も採用することが可能である。

【0015】尤も、フューエル・ホースにあっては、図1や図2に示される如く、ホースの最内層2がフッ素ゴム若しくはフッ素樹脂にて構成されて、第一層とされていると共に、かかる最内層2の外側に、外層4が、エポクロロヒドリン系ゴムにて構成されて、第二層とされているのである。なお、図2に示される例においては、更に、かかる外層4の外側に、エポクロロヒドリン系ゴム等からなる外層6が一体的に積層形成され、且つそれら外層4と外層6との間に、従来と同様な繊維補強層8が一体的に介在せしめられた構造とされている。

【0016】そして、このような積層体やホース乃至はフューエル・ホースを構成する第一層(2)を与えるフッ素ゴム若しくはフッ素樹脂としては、特に限定されるものではなく、公知の何れのものをも使用可能であるが、フッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンと四フッ化エチレンとの三元共重合体、フッ化ビニリデンと三フッ化塩化エチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとパーフルオロメチルエーテルと四フッ化エチレンとの三元共重合体、四フッ化エチレンとプロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンと四フッ化エチレンとプロピレンとの三元共重合体、ポリフッ化ビニリデンとアクリルゴムとのブレンド物等が、好適に用いられることとなる。また、フッ素樹脂としては、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンと四フッ化エチレンとの三元共重合体(TFV)、エチレンと四フッ化エチレンとの共重合体、六フッ化プロピレンと四フッ化エチレンとの共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン等が挙げられるが、好ましくはフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンと四フッ化エチレンとの三元共重合体(TFV)が有利に用いられる。

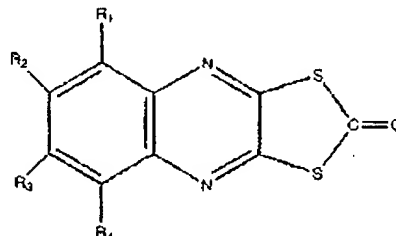
【0017】また、本発明において、第一層(2)に積層一体化せしめられる第二層(4)を与えるベースゴム成分としてのエポクロロヒドリン系ゴム材料は、エポクロロヒドリンの単独重合体の他、エポクロロヒドリンと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等の他のエポキシドとの共重合体であって、例えばエポクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体、エポクロロヒドリン-プロピレンオキシド共重合体、エポクロロヒドリン-エチレンオキシド-アリルグリシジルエーテル三元共重合体、エポクロロヒドリン-プロピレンオキシド-アリルグリシジルエーテル三元共重合体、エポクロロヒドリン-エチレンオキシド-プロピレンオキシド-アリルグリシジルエーテル四元共重合体等が、適宜に選択使用されることとなる。

【0018】そして、本発明は、かくの如きエポクロロヒドリン系ゴム材料に対する加硫系として、2, 3-ジメルカプトキノキサリン誘導体と、1, 8-ジアザビシ

6

クロ(5, 4, 0)ウンデセン-7塩と、ハイドロタルサイト類との組合せを用いるものであるが、その中で、加硫剤である2, 3-ジメルカプトキノキサリン誘導体は、下記の化1:

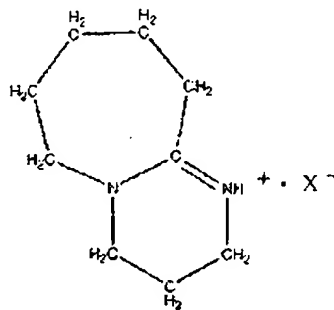
【化1】



(但し、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す)にて表されるものであり、具体的には、キノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、6-メチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、6-イソプロピルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、5, 8-ジメチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート等を挙げる事が出来、その中でも、6-メチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネートが有利に用いられることとなる。そして、このような2, 3-ジメルカプトキノキサリン誘導体は、前記したエポクロロヒドリン系ゴム材料(ベースゴム成分)の1(0)重畳部に対して、(0, 1~5重畳部、好ましくは0, 5~2重畳部の割合において用いられることとなる。ただし、その使用量が0, 1重畳部よりも少なくなると、加硫が困難となるからであり、また5重畳部を越えるようになると、スコーチしてしまう等の問題を惹起するようになるからである。

【0019】また、本発明において用いられる1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)の塩は、一般に、下記の化2:

【化2】



(但し、X⁻はカルボン酸やフェノール樹脂の酸根である)

にて表されるものであって、具体的には、ナフトエ酸、2-ヒドロキシナフトエ酸、ソルビン酸、2-エチルヘキシル酸、没食子酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ケイ皮

(6)

特開平10-264314

9

10

受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0026】まず、下記表1～表5に示される各配合成分を、それぞれの表に示される配合量において配合し、均一に混練せしめて、実施例1～12及び比較例1～9に係る各種のゴム組成物を調製した。なお、それぞれの表において、ECOは、エピクロヒドリン系ゴム材料としてのエピクロヒドリン-エチレンオキッド共重合体（ダイソー株式会社製エピクロマーC）、GECOは、エピクロヒドリン系ゴム材料としてのエピクロル*

*ヒドリン-エチレンオキッド-アリルグリシジルエーテル三元共重合体（ダイソー株式会社製エピクロマーCG-104）、DBUは、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7、ハイドロタルサイトDHT-4Aは、 $Mg_{1.5}Al_2(OH)_2CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、ハイドロタルサイトDHT-4A・2は、 $Mg_{1.5}Al_2(OH)_2CO_3$ を、それぞれ、示すものである。また、アルカマイザー4及びアルカマイザー4・2は、それぞれ、 $Mg, ZnAl_2(OH)_2CO_3 \cdot wH_2O$ （但し、wは実数である）及び $Mg, ZnAl_2(OH)_2CO_3$ を示すものである。

【0027】

【表1】

配 合 成 分	配 合 量 (重量部)			
	実 施 例			
	1	2	3	4
E C O	100	—	100	100
G E C O	—	100	—	—
SRFカーボン	70	70	70	70
ジオクチルフタレート（可塑剤）	5	5	5	5
ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル（老化防止剤）	1	1	1	1
脂肪酸エステル系加工助剤	3	3	3	3
DBUのナフトエ酸塩	1	1	—	1
DBUのフェノール樹脂塩	—	—	1	—
ハイドロタルサイトDHT-4A	5	5	5	1
6-メチルキノキサリン2,3-ジチオカーボネート（加硫剤）	1.5	1.5	1.5	1.5
N-シクロヘキシルチオフタルイミド（遅延剤）	1	1	1	1

【0028】

【表2】

(7)

特開平10-264314

11

12

配 合 成 分	配 合 量 (重量部)			
	実 施 例			
	5	6	7	8
E C O	100	100	100	100
SRFカーボン	70	70	70	70
ジオクチルフタレート (可塑剤)	5	5	5	5
ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル (老化防止剤)	1	1	1	1
脂肪酸エステル系加工助剤	3	3	3	3
DBUのナフトエ酸塩	1	1	1	1
ハイドロタルサイトDHT-4A	20	5	5	5
酸化マグネシウム #150	—	0.5	—	—
水酸化マグネシウム	—	—	0.5	—
水酸化カルシウム	—	—	—	0.5
6-メチルキノキサリン-2,3-ジチ オカーボネート (加硫剤)	1.5	1.5	1.5	1.5
N-シクロヘキシルチオフタルイミド (遅延剤)	1	1	1	1

【0029】

【表3】

(8)

特開平10-264314

13

14

配 合 成 分	配 合 量 (重量部)			
	実 施 例			
	9	10	11	12
E C O	100	100	100	100
SRFカーボン	70	70	70	70
ジオクチルフタレート (可塑剤)	5	5	5	5
ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル (老化防止剤)	1	1	1	1
脂肪酸エステル系加工助剤	3	3	3	3
DBUのナフトエ酸塩	1	1	1	1
ハイドロタルサイトDHT-4A	5	—	—	—
ハイドロタルサイトDHT-4A・2	—	—	—	5
アルカマイザー4	—	—	5	—
アルカマイザー4・2	—	5	—	—
酸化マグネシウム #150	2	0.5	0.5	0.5
6-メチルキノキサリン-2, 3-ジチ オカーボネート (加硫剤)	1.5	1.5	1.5	1.5
N-シクロヘキシルチオフタル イミド (遅延剤)	1	1	1	1

【0030】

【表4】

(9)

特開平10-264314

15

16

配 合 成 分	配 合 量 (重量部)				
	比 較 例				
配 合 成 分	1	2	3	4	5
E C O	100	100	100	100	100
SRFカーボン	70	70	70	70	70
ジオクチルフタレート (可塑剤)	5	5	5	5	5
ジブチルジチオカルバミン酸 ニッケル (老化防止剤)	1	1	1	1	1
脂肪酸エステル系加工助剤	3	3	3	3	3
DBUのナフトエ酸塩	1	1	1	—	7
ハイドロタルサイトDIT-4A	—	5	5	5	5
酸化マグネシウム #150	1.5	—	—	—	—
6-メチルキノキサリン-2,3-ジ チオカーボネート (加硫剤)	—	—	7	1.5	1.5
N-シクロヘキシルチオフタル イミド (遅延剤)	—	1	1	1	1
2-メルカプトイミダゾリン (加硫剤)	0.6	—	—	—	—
ホルモリンジスルフィド (加硫剤)	0.3	—	—	—	—
2,2-ジベンゾアミドジフェニル スルフィド (素練り促進剤)	0.3	—	—	—	—
鉛 丹	1	—	—	—	—

[0031]

【表5】

(10)

特開平10-264314

17

18

配 合 成 分	配 合 量 (重量部)			
	比 較 例			
	6	7	8	9
E C O	100	100	100	100
ステアリン酸	—	—	2	—
SRFカーボン	70	70	70	70
ジオクチルフタレート (可塑剤)	5	5	5	5
ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル (老化防止剤)	1	1	1	1
脂肪酸エステル系加工助剤	3	3	3	3
DBUのナフトエ酸塩	1	1	1	1
ハイドロタルサイトDHT-4A	—	30	5	5
酸化マグネシウム #150	—	—	—	4
6-メチルキノキサリン-2,3-ジチ オカーボネート (加硫剤)	1.5	1.5	1.5	1.5
N-シクロヘキシルチオフタルイミド (遅延剤)	1	1	1	1

【0032】次いで、上記で得られた各様の未加硫ゴム組成物またはそれを加硫してなる試験片について、下記の評価手法に従って、未加硫物性（スコーチ性）、加硫物性（常態時物性）、圧縮永久歪み、伸張永久歪み、耐熱性、及び耐サワーガソリン性の評価を行ない、その結果を、下記表6～表10に示した。

【0033】-未加硫物性（スコーチ性）-
この未加硫物性は、貯蔵安定性について評価するものであり、JIS-K-6300に記載の方法に準拠して、各ゴム組成物について評価した。即ち、初期、乾熱後（40℃×72時間）、及び湿熱後（50℃×95%RH×24時間）の、それぞれの場合について、ムーニー粘度：ML121℃（1+3）、及びスコーチタイム（St. 5p）を測定した。

【0034】-加硫物性（常態時物性）-
各ゴム組成物を、160℃×45分間、プレス加硫して得られた加硫ゴム試験片について、その初期性能を、JIS-K-6301に記載の方法に準拠して測定した。

なお、表中のTBは引張強度（MPa）、EBは引張破断伸び（%）、HsはJIS-A硬度を、それぞれ、示している。

【0035】-圧縮永久歪み-
JIS-K-6301に記載の方法に準拠して、上記の加硫ゴム試験片について、それぞれ、100℃×72時間又は120℃×72時間の条件を採用して、測定した。なお、比較例1～5においては、一次加硫品（160℃×45分間、プレス加硫）と、それを見に二次加硫（150℃×2時間）して得られる二次加硫品とについて、それぞれ測定した。

【0036】-伸張永久歪み-
上記の加硫ゴムからなるJIS1号ダンベル試験片を用い、これに40mmの標線を描き、伸張率：50%の伸びを与えて、135℃の温度で72時間、老化させた後、かかる試験片を取り外し、そして室温にて30分間放置した後、下記の計算式により算出された歪み率（%）にて示した。

(11)

特開平10-264314

19

20

歪み率 (%) = (L₁ - 40) × 100 / 40(但し、L₁ : 老化後の線線間の長さ、mm)

【0037】-耐熱性-

JIS-K-6301に記載の方法に準拠して、前記加硫ゴム試験片の120℃×168時間の熱処理後のものについて、それぞれ、TB、EB、Hsを測定し、前記加硫物性測定時において得られた初期性能を示す物性値に対する変化割合で示した。即ち、各表において、ΔTBは熱処理後の引張強度の加硫物性における引張強度に対する変化率、ΔEBは熱処理後の破断伸びの加硫物性における破断伸びに対する変化率、ΔHsは熱処理後の硬度の加硫物性における硬度に対する変化率を、それぞれ、示している。

【0038】-耐サワーガソリン性-

この評価は、JIS-K-6301に記載の方法に準拠して行なった。即ち、各ゴム組成物をシート状に成形した後、160℃×45分間の条件で加硫し、引張強度、伸び、及び硬さ変化を測定する場合にあっては、この得られたシート状加硫物からダンベル状3号試験片を打ち

抜き、それをラウロイルパーオキサイドが3重量%の割合で添加されてなるFUEL-B〔イソオクタン/トルエン=70/30(容量%)〕に浸漬して、40℃で72時間放置した。なお、試料3個に対して、液量を150mlとした。また、体積変化率を測定する場合には、幅：20mm、長さ：50mm、厚さ：2.00±0.15mmの試験片3個を、液量：100mlの上記と同様なFUEL-Bに浸漬した。そして、かかる浸漬して得られた、それぞれの試験片について、引張強度、伸び、硬さ変化、体積変化を調べた。なお、表において、ΔTBは浸漬後の引張強度の加硫物性における引張強度に対する変化率、ΔEBは浸漬後の破断伸びの加硫物性における破断伸びに対する変化率、ΔHsは浸漬後の硬度の加硫物性における硬度に対する変化率、ΔVは浸漬後の体積変化率を、それぞれ、示している。また、外観についても、その状態を調べ、併せて表に示した。

【0039】

【表6】

(12)

特開平10-264314

21

22

評価特性			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
未加硫物性	初期	ML121℃(1+3)	54	58	53	56	
		Si.5p	30分<	30分<	30分<	24分	
	乾燥後	ML121℃(1+3)	59	62	62	62	
		Si.5p	30分<	30分<	24分	19分	
	湿熱後	ML121℃(1+3)	61	65	64	63	
		Si.5p	19分	18分	14分	11分	
加硫物性	TB(MPa)		12.2	12.4	12.2	11.9	
	EB(%)		350	340	360	390	
	Hs(JIS-A)		69	69	69	67	
圧縮永久歪み	100℃×72時間		18	19	18	29	
歪み	120℃×72時間		33	33	33	45	
伸張永久歪み			20	20	20.5	25	
耐熱性	ΔTB		+13	+15	+10	+5	
	ΔEB		-47	-49	-49	-60	
	ΔHs		+10	+11	+11	+14	
耐サワーガスリン性			ΔTB	-32	-38	-32	-30
			ΔEB	-24	-36	-26	-31
			ΔHs	-9	-6	-10	-12
			ΔV	+14.9	+15.0	+15.2	+17.2
			外観	異常なし	異常なし	異常なし	少し軟化

【0040】

【表7】

(13)

特開平10-264314

23

24

評 価 特 性			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
未加硫物性	初 期	ML121℃(1+3)	64	54	52	54
		St.5p	16分	30分<	22分	21分
	乾熱後	ML121℃(1+3)	68	64	66	68
		St.5p	11分	20分	15分	14分
	湿熱後	ML121℃(1+3)	67	64	64	69
		St.5p	8分	14分	11分	10分
加硫物性	TB(MPa)		13	11.9	11.8	12.2
	EB(%)		270	340	330	340
	Hs(JIS-A)		72	70	70	71
圧縮永久歪み	100℃×72時間		27	11	12	13
	120℃×72時間		43	27	27	29
伸 張 永 久 歪 み			24	18	17.5	17.5
耐 熱 性	ΔTB		+3	+3	+5	+1
	ΔEB		-45	-28	-30	-31
	ΔHs		+10	+7	+8	+8
耐サワーガソリン性		ΔTB	-28	-34	-34	-36
		ΔEB	-23	-26	-27	-24
		ΔHs	-8	-11	-13	-12
		ΔV	+13.2	+11.6	+13.0	+13.4
		外 観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【0041】

【表8】

(14)

特開平10-264314

25

26

評 価 特 性			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
未加硫 物 性	初 期	ML121℃(1+3)	5 5	5 5	5 5	5 6
		Si.5p	1 9分	3 0分<	3 0分<	3 0分<
	乾熱後	ML121℃(1+3)	6 8	6 6	6 7	6 5
		Si.5p	1 2分	1 8分	1 7分	1 8分
	湿熱後	ML121℃(1+3)	6 8	6 6	6 9	6 7
		Si.5p	8 分	1 1分	1 0分	1 2分
加硫物性	TB(MPa)		11. 7	11. 6	11. 8	11. 4
	EB (%)		330	360	340	360
	Hs (JIS-A)		71	68	70	69
圧縮永久	100℃×72時間		10	16	13	16
歪み	120℃×72時間		24	34	28	34
伸 張 永 久 歪 み			17. 5	18	18	18
耐 熱 性	ΔTB		+12	+2	+4	+4
	ΔEB		-21	-32	-30	-32
	ΔHs		+6	+8	+7	+8
耐サワーガソリン性	ΔTB		-34	-36	-36	-34
	ΔEB		-24	-28	-28	-28
	ΔHs		-13	-13	-13	-13
	ΔV		+13.2	+13.8	+12.4	+13.2
	外 観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【0042】

【表9】

(15)

特開平10-264314

27

28

評価特性			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
未加硫物性	初期	ML121℃(1+3)	60	62	66	65	68
		St.5p	15分	NS	2分	NS	2分
	乾燥後	ML121℃(1+3)	68	65	100<	67	100<
		St.5p	11分	NS	測定不可	NS	測定不可
	湿熱後	ML121℃(1+3)	69	65	100<	67	100<
		St.5p	10分	NS	測定不可	NS	測定不可
加硫物性	TB(MPa)		12	加硫せず	13.1	加硫せず	13.3
	EB(%)		360		100		90
	Hs(JIS-A)		66		79		81
圧縮永久歪み	一次加硫品	100℃×72時間	59	—	34	—	38
		120℃×72時間	86	—	60	—	62
	二次加硫品	100℃×72時間	40	—	—	—	—
		120℃×72時間	63	—	—	—	—
伸張永久歪み			39	—	測定不可(CB)	—	測定不可(CB)
耐熱性	ΔTB		+2	—	-16	—	-20
	ΔEB		-46	—	-40	—	-38
	ΔHs		+12	—	+11	—	+12
ΔTB		-52	—	-45	—	-61	
ΔEB		-40	—	-20	—	-40	

(15)

特開平10-264314

29 耐サワー						30
ガソリン性	ΔH_s	-24	—	-18	—	-17
	ΔV	+35.4	—	-14.1	—	-12.1
	外 観	軟化	—	異常なし	—	異常なし

註) NS: スコーチセズ

CB: チャック切れ

【0043】

10 【表10】

(17)

特開平10-264314

31

32

評 価 特 性			比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
未加硫物性	初 期	ML121℃(1+3)	5 6	7 1	5 1	5 7	
		St.5p	30分<	13分	30分<	13分	
	乾熱後	ML121℃(1+3)	6 8	7 9	5 9	8 0	
		St.5p	18分	9分	30分<	8分	
	湿熱後	ML121℃(1+3)	7 8	8 2	6 0	8 2	
		St.5p	7分	7分	19分	6分	
加硫物性	TB(MPa)		11. 6	12. 2	12. 7	12. 4	
	EB (%)		600	270	360	320	
	Hs (JIS-A)		63	74	68	70	
圧縮永久歪み	100℃×72時間		47	38	18	11	
	120℃×72時間		72	59	32	24	
伸 張 永 久 歪 み			52	40	40	37	
耐 熱 性	ΔTB		-25	+10	+5	+10	
	ΔEB		-58	-52	-46	-26	
	ΔHs		+16	+8	+10	+7	
耐サワーガソリン性			ΔTB	-28	-38	-32	
			ΔEB	測定不可 (軟化のため)	-30	-32	-22
			ΔHs		-11	-16	-9
			ΔV		+10.8	+15.8	+14.5
			外 観		軟化	異常なし	異常なし

【0044】かかる表6～表10の結果から明らかな如く、本発明に従う実施例1～12に係るゴム組成物は、貯蔵安定性に優れ、また加硫物性と共に、圧縮永久歪み、伸張永久歪み、耐熱性、及び耐サワーガソリン性において、全体的に優れた加硫ゴム特性を有していることが認められるが、特に、実施例6～12に従う酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム或いは水酸化カルシウム

の所定量を配合してなるゴム組成物から得られる加硫ゴムにおいては、圧縮永久歪み、伸張永久歪み、又は耐熱性において、優れた特性を有するものであった。

【0045】また、前記表1～表5に示される各種のゴム組成物と、フッ素ゴム(FKM)又はフッ素樹脂(FCP)との接着性について評価を行ない、その結果を、下記の表11～表15に示した。なお、FKMについて

(18)

特開平10-264314

33

は、下記の如き①及び②の2種類を用い、またFCPについては、下記の1種類を用いた。

【0046】-FKM ①-

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン二元共重合体(バイトンE430、米国:デュポン社製):100重量部、SRFカーボン:13重量部、MgO:3重量部、及びCa(OH)₂:6重量部なる組成のものを用いた。

【0047】-FKM ②-

フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン-4フッ化エチレン三元共重合体(ダイエルG555、ダイキン株式会社製):100重量部、SRFカーボン:13重量部、MgO:3重量部、及びCa(OH)₂:6重量部なる組成のものを用いた。

【0048】-FCP-

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン三元共重合体(THV500G、米国:3M社製)を用いた。

【0049】かかるFKM①若しくは②、又はFCPと、前記各種ゴム組成物に基づくところのエピクロルヒドリン系ゴムとの接着性は、初期、熱老化後(120℃×72時間)、及び浸漬後(FUEL-D(イソオクタン/トルエン=40vol%/60vol%))、40℃×48時間)のそれぞれの場合について、以下の如き剥離力及び界面状態について評価し、その得られた結果

34

を、下記表11~表15に示した。

【0050】-剥離力-

厚み:1.2mmのFKM板(又はFCP板)と、厚み:2.2mmの未加硫エピクロルヒドリンゴム板(実施例1~12又は比較例1~9のゴム組成物からなる)とを張り合わせたものを、厚み:3mmの金型に挟み、面圧:20kgf/cm²、160℃×45分の条件でプレス加硫を行なった後、得られた加硫シートを1インチ幅で短冊状に切断した。次いで、この短冊状の加硫シートをストログラフを用いて、剥離速度:50mm/分で引き離した際の、上記FKM板(又はFCP板)と、加硫エピクロルヒドリンゴム板との剥離力(kgf/inch)を測定した。

【0051】-界面状態-

界面状態は、上記の剥離力の試験において、剥離されたFKM板(又はFCP板)と加硫エピクロルヒドリンゴム板との剥離状態を肉眼で観察することにより、示した。なお、FKM板(又はFCP板)とエピクロルヒドリンゴム板の剥離面において、全面がゴム破壊の状態を「R破壊」、或る部分がゴム破壊で残りの部分が界面剥離の状態を「部分R」、全面が界面剥離の状態を「界面」として、表に示した。

【0052】

【表11】

(19)

特開平10-264314

35

36

積層 相手材	剥離特性		実施例			
			1	2	3	4
FKM ①	初期	剥離力(kgf/inch)	12.1	11.6	12.8	6.8
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	11.4	8.2	12.2	7.6
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	6.6	4.4	5.8	2.2
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
FKM ②	初期	剥離力(kgf/inch)	11.8	10.8	11.2	7.8
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	10.8	10.6	11.2	6.4
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	4.8	3.8	4.2	2.8
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
PCP	初期	剥離力(kgf/inch)	12.2	11.4	10.2	7.0
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	8.8	10.0	9.6	5.0
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	4.4	3.8	3.8	2.6
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	部分R

【0053】

【表12】

(20)

特開平10-264314

37

38

積層 相手材	剥離特性		実 施 例			
			5	6	7	8
FKM ①	初期	剥離力(kgf/inch)	10.2	11.6	11.8	11.2
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	8.8	10.4	8.2	8.8
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	R破壊
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	4.4	5.2	4.8	5.2
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
FKM ②	初期	剥離力(kgf/inch)	12.2	10.2	11.2	10.6
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	7.2	10.4	12.2	11.8
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	R破壊
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	2.8	4.8	4.2	4.0
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
PCP	初期	剥離力(kgf/inch)	7.8	11.4	10.6	10.2
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	R破壊
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	6.4	8.5	8.2	8.2
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	R破壊
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	2.4	4.2	4.4	4.0
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	R破壊

【0054】

【表13】

(21)

特開平10-264314

39

40

積層 相手材	剥離特性		実施例			
			9	10	11	12
FKM ①	初期	剥離力(kgf/inch)	11.4	10.8	11.2	11.4
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	7.5	8.5	9.4	7.6
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	部分R
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	4.6	4.8	4.4	4.6
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
FKM ②	初期	剥離力(kgf/inch)	10.2	10.4	10.2	10.2
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	6.8	10.2	10.4	6.8
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	部分R
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	3.8	4.2	4.0	3.8
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
FCP	初期	剥離力(kgf/inch)	11.2	10.4	10.6	11.2
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	6.2	8.4	8.2	5.2
		界面状態	部分R	R破壊	R破壊	部分R
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	3.6	4.2	4.0	3.6
		界面状態	R破壊	R破壊	R破壊	R破壊

【0055】

【表14】

(22)

特開平10-264314

41

42

積層 相手材	剥離特性		比較例				
			1	2	3	4	5
FKM ①	初期	剥離力 (kgf/inch)	8.9	加硫 せず	4.4	加硫 せず	7.2
		界面状態	R破壊		部分R		部分R
	熱老化後	剥離力 (kgf/inch)	3.8		1.8		3.6
		界面状態	界面		界面		界面
	ガソリン 浸漬後	剥離力 (kgf/inch)	2.2		1.6		2.4
		界面状態	部分R		界面		部分R

【0056】

* * 【表15】

積層 相手材	剥離特性		比較例			
			6	7	8	9
FKM ①	初期	剥離力(kgf/inch)	3.2	10.2	2.2	5.2
		界面状態	界面	R破壊	界面	部分R
	熱老化後	剥離力(kgf/inch)	2.8	3.2	2.8	3.2
		界面状態	界面	界面	界面	界面
	ガソリン 浸漬後	剥離力(kgf/inch)	0.8	3.8	0	0.8
		界面状態	界面	R破壊	界面	界面

【0057】上記の表11～表15の結果から明らかなように、本発明に従う実施例1～12のゴム組成物を用いた場合においては、FKM①、②やFCPとの間における接着性が良好であるのに対して、比較例1～9のゴム組成物を用いた場合にあっては、剥離力が小さく、従って接着性に劣るものであることが認められる。

【0058】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明にあっては、エピクロルヒドリン系ゴム材料に対する新たな加硫系として、2、3-ジメルカプトキノキサリン誘導体と、1、8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩と、ハイドロタルサイト類との組合せを用

いるものであって、これにより、加硫系に鉛化合物を何等用いることなく、フッ素ゴム若しくはフッ素樹脂とエピクロルヒドリン系ゴムとの接着性を著しく高め得て、より一層有効な一体化構造の積層体、更には、そのような積層体からなるホース、特に燃料配管用として有用なフューエル・ホースを提供し得たのであり、また圧縮永久歪みに優れ、更に伸張永久歪みにも優れていると共に、耐サワーガソリン性にも優れた特性を発揮し、以てフューエル・ホースとしての有効性を著しく高め得たところに、大きな技術的意義を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うフューエル・ホースの一例を示す

(23)

特開平10-264314

43

44

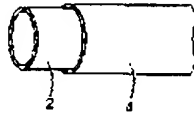
斜視説明図である。

*【符号の説明】

【図2】本発明に従うフェーエル・ホースの他の一例を示す斜視説明図である。

2	最内層	4	外層
6	外管層	8	微細補強層

【図1】



【図2】

